



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 006 176 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
07.06.2000 Patentblatt 2000/23

(51) Int. Cl.⁷: **C11D 3/00, C11D 1/62**

(21) Anmeldenummer: **99113291.1**

(22) Anmeldetag: **09.07.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **01.12.1998 DE 19855366**

(71) Anmelder: **Witco Surfactants GmbH
36396 Steinau an der Strasse (DE)**

(72) Erfinder:

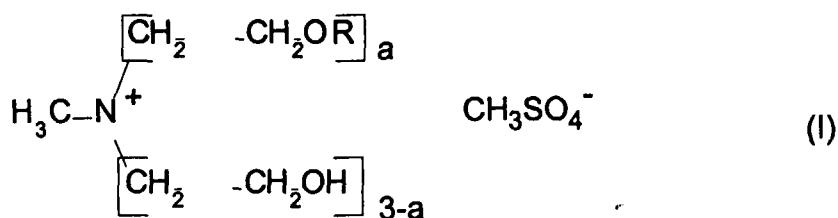
- Fender, Michael
36103 Flieden (DE)**
- Köhle, Hans-Jürgen, Dr.
36381 Schlüchtern (DE)**
- Schüssler, Simone
63619 Bad Orb (DE)**

(54) **Niedrigkonzentierte, hochviskose wässrige Weichspülmittel**

(57) Die Erfindung betrifft niedrigkonzentierte, hochviskose wässrige Wäscheweichspülmittel-Dispersionsen auf Basis von quaternären Triethanolaminfettsäureestern mit einem definierten Verhältnis von Triethanolamin zu Fettsäure, wobei die Fettkomponente ein bestimmten Sättigungsgrad aufweist.

Beschreibung

- [0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft niedrigkonzentrierte, hochviskose wässrige Weichspülmittel für Gewebe in Form von wässrigen Emulsionen oder Dispersionen.
- 5 **[0002]** Beim Waschen von Textilien werden im letzten Waschgang bekannterweise sogenannte Weichspüler eingesetzt. Damit wird eine Verhärtung des Gewebes, die durch das Trocknen hervorgerufen wird, vermindert. Der Griff der so behandelten Textilien wie Hand- und Badetücher sowie Leib- und Bettwäsche wird angenehm beeinflusst.
- 10 **[0003]** Üblicherweise werden als Weichspüler kationische Verbindungen verwendet, beispielsweise quaternäre Ammoniumverbindungen, die neben langkettigen Alkylresten auch Ester- oder Amidgruppen enthalten können, beispielsweise wie in US-PS 3 349 033, 3 644 203, 3 946 115, 3 997 453, 4 073 735, 4 119 545 usw. beschrieben. Diese Komponenten werden allein oder in Mischungen mit anderen kationenaktiven oder auch neutralen Substanzen in Form von wässrigen Dispersionen dem Spülbad zugegeben.
- 15 **[0004]** Häufig eingesetzt werden Ammoniumverbindungen, die Esterbindungen enthalten wie beispielsweise in EP-A-0 239 910, US-PS 3 915 867, US-PS 4 137 180, US-PS 4 830 771 beschrieben.
- 20 **[0005]** Besonders weit verbreitet sind Esterverbindungen auf Basis von Triethanolamin wie N-methyl, N,N-bis(beta-C₁₄₋₁₈-acyloxyethyl), N-beta-hydroxyethyl ammonium methosulfat), die unter Handelsnamen wie TETRANYL® AT 75 (Warenzeichen der KAO Corp.), STEPANTEX® VRH 90 (Warenzeichen der Stepan Corp.) oder REWOQUAT® WE 18 (Warenzeichen der Witco Surfactants GmbH) vertrieben werden.
- 25 **[0006]** Diese sogenannten Esterquats haben die bisherigen Rohstoffe Distearyldimethylammoniumchlorid (DSD-MAC) und Imidazoliniumquats innerhalb Europas fast überall ersetzt. Die Verbraucheranforderungen an diese Mittel schwanken jedoch innerhalb dieses Marktes erheblich.
- 30 **[0007]** In Nord- und Mitteleuropa setzten sich in dieser Zeit die Konzentrate mit Gehalten an Esterquats von 18-20 % und einer niedrigen Viskosität von etwa 50-200 mPa*s durch, während die Konsumenten in Süd- und Osteuropa nach wie vor niedrige Konzentrationen von 3 bis 10 Gew.-%, insbesondere 4 bis 5 Gew.-%, bevorzugen.
- 35 **[0008]** Nachteilig wird von den Verbrauchern bei den Formulierungen mit den niedrigen Konzentrationen die geringe Viskosität und damit deren Konsistenz kritisiert. Es wird, in Anlehnung an die vormalig verwendeten Rohstoffe, eine deutlich höhere Viskosität erwünscht, um diesen Produkten ein cremiges, pflegendes Erscheinungsbild zu geben.
- 40 **[0009]** Die gewünschten beziehungsweise erforderlichen Viskositäten dieser Produkte zur Erzielung des gewünschten Effekts liegt im Bereich von etwa 500 mPa*s oder vorzugsweise darüber. Diese Größenordnung war mit den traditionell eingesetzten Wäscheweichrohstoffen (u.a. DSDMAC) problemlos erreichbar, ohne dass zusätzliche Viskositätsregulatoren notwendig waren. Bei den Esterquats ist es aufgrund des andersartigen Viskositätsverhalten dieser Rohstoffe schwierig geworden, die gewünschten hohen Viskositäten ohne zusätzliche hochpreisige Verdickungsmittel zu erreichen.
- 45 **[0010]** Die Nachteile bei der Verwendung von teuren Verdickungsmitteln sind daher einmal höhere Rohstoffkosten und, durch das zusätzliche Einröhren und Quellen der Verdickungsmittel, deutlich verlängerte Produktionszeiten.
- 50 **[0011]** Es wurde bereits versucht, die bei der Herstellung der Esterquats, auf Basis von Alkanolaminen und Fettsäuren, standardmäßig eingesetzten teilhydrierte Fettsäuren gegen vollhydrierte Fettsäure auszutauschen. Dadurch sollte erfahrungsgemäß eine deutlich höhere Viskosität resultieren. Dies war jedoch nicht in dem gewünschten Masse der Fall.
- 55 **[0012]** Umso erstaunlicher war es, dass die erfindungsgemäße Qualität ein unerwartet positives Viskositätsverhalten aufweist, welches es möglich macht, die gewünschte hohe Viskosität ohne weitere Zusätze zu erreichen.
- 60 **[0013]** Aufgabe der Erfindung war es, die obengenannten Nachteile herkömmlicher, niedrigkonzentrierter Weichspülformulierungen zu überwinden und Wäscheweichspülmittel bereitzustellen, die neben guter biologischer Abbaubarkeit ein wesentlich verbessertes Niveau von gutem weichen Griff unter Beibehaltung eines guten Rücknetzvermögens aufweisen und ohne den Zusatz von Verdickungsmitteln Viskositäten von >500 mPa*s erreichen.
- 65 **[0014]** Die Aufgabe wird gelöst durch Verwendung von quartären Fettsäure-Aminalkohol-Estern aus Triethanolamin mit teilhydrierten Fettsäuren im Verhältnis von 1:1,6 bis 1:2 in Alkoholen bzw. Glykolen.
- 70 **[0015]** Unter Verwendung an sich bekannter Verfahren (Batch- bzw. Kontilverfahren) können mit diesen Produkten stabile niedrigviskose Weichspülmittel-Dispersionen mit cremigem Erscheinungsbild hergestellt werden.
- 75 **[0016]** Gegenstand der Erfindung sind daher niedrigkonzentrierte hochviskose wässrige Weichspülmittel, enthaltend 3 bis 10 Gew%, vorzugsweise 4 bis 5 Gew% mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



5

10

worin R der Rest einer Fettsäure mit 14 bis 18 Kohlenstoffatomen und Jodzahlen im Bereich von 15-25 ist und a = 1, 2, 3 sein kann mit der Massgabe, dass das Verhältnis von OH-Gruppen zu dem Rest R = 1:1.6 bis 1:2 beträgt.

[0017] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von niedrigkonzentrierten hochviskosen Weichspülformulierungen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in auf Temperaturen zwischen 28 °C und 45 °C vorgewärmtes Wasser, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Lösungsmitteln, Farbstoffen und Parfümölen, eingetragen und dispergiert werden.

[0018] Die erfindungsgemäss mitverwendeten quartären Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden nach den auf diesem Gebiet allgemein bekannten Verfahren durch Veresterung von Triethanolamin mit Fettsäure und anschliessender Quaternierung hergestellt.

[0019] Als Fettkomponenten für die Veresterung bzw. Umesterung werden die auf diesem Gebiet bekannten und üblichen einbasischen Fettsäuren auf Basis natürlicher pflanzlicher und tierischer Öle mit insbesondere 14-18 Kohlenstoffatomen, eingesetzt, wie Talgfettsäuren und Palmfettsäuren bzw. deren Methyl- oder Ethylester.

[0020] Der Gehalt dieser Fettsäuren bzw. Fettsäureester an ungesättigten Anteilen, wird - soweit dies erforderlich ist - durch die bekannten katalytischen Hydrierverfahren auf Jodzahlen zwischen 15-25 eingestellt, oder durch Abmischung von vollhydrierten mit nichthydrierten Fettkomponenten erzielt.

[0021] Die Jodzahl, als Masszahl für den durchschnittlichen Sättigungsgrad einer Fettsäure, ist die Jodmenge, welche von 100 g der Verbindung zur Absättigung der Doppelbindungen aufgenommen wird.

[0022] Erfindungsgemäss bevorzugt sind teilhydrierte Talfettsäuren und Palmfettsäuren mit Jodzahlen zwischen 30 15-25. Sie sind handelsübliche Produkte und werden von verschiedenen Firmen unter deren jeweiligen Handelsnamen angeboten.

[0023] Die Veresterung oder Umesterung wird nach bekannten Verfahren durchgeführt. Hierbei wird das Triethanolamin mit der dem gewünschten Veresterungsgrad entsprechenden Menge an Fettsäure oder Fettsäureester, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, z. B. Methansulfonsäure, unter Stickstoff bei 160-240 °C umgesetzt und das sich bildende Reaktionswasser bzw. der Alkohol kontinuierlich abdestilliert, wobei zur Vervollständigung der Reaktion gegebenenfalls der Druck vermindert werden kann.

[0024] Auch die anschliessende Quaternierung erfolgt nach bekannten Verfahren. Erfindungsgemäss wird vorzugsweise so verfahren, dass der Ester, gegebenenfalls unter Mitverwendung eines Lösungsmittels, vorzugsweise mit insbesondere Isopropanol, Ethanol, 1,2-Propylenglykol und/oder Dipropylenglykol, bei 60-90 °C mit equimolaren Mengen des Quaternierungsmittels unter Röhren, gegebenenfalls unter Druck, versetzt wird und die Vervollständigung der Reaktion durch Kontrolle der Gesamtaminzahl überwacht wird

[0025] Beispiele für die mitverwendeten Quaternierungsmittel sind kurzkettige Dialkylphosphate und -sulfate wie Diethylsulfat, Dimethylphosphat, Diethylphosphat, kurzkettige Halogenkohlenwasserstoffe; insbesondere wird erfundungsgemäß Dimethylsulfat verwendet.

45 [0026] Für die Herstellung der quaternären Ammoniumverbindungen wurden Triethanolamin (TEA) und Fettsäuren nach den üblichen Verfahren umgesetzt und quaterniert.

[1997]

[0028] Tafelfetteäure mit einer Säurezahl von 202-208, einer Iodzahl von 36-44 und einer C-Kettenverteilung von

66

<C 16	ca. 2 %
C 16	ca. 25 %

(fortgesetzt)

C 16'	ca. 2 %	(' einfach ungesättigt)
C 17	ca. 2 %	
C 18	ca. 28 %	
C 18'	ca. 37 %	
C 18"	ca. 3 %	(" zweifach ungesättigt)
>C 18	ca. 2 %	

5

10

Fettsäure II (FS II)

[0029] Palmfettsäure mit einer Säurezahl von 205-212, einer Jodzahl von 30-40 und einer C-Kettenverteilung von

15

<C 16	ca. 2 %
C 16	ca. 46 %
C 16'	ca. 1 %
C 17	-
C 18	ca. 13 %
C 18'	ca. 36 %
C 18"	ca. 2 %
>C 18	ca. 1%

20

25

30

Fettsäure III (FS III)

[0030] Talgfettsäure mit einer Säurezahl von 202-208, einer Jodzahl von 15-25 und einer C-Kettenverteilung von

35

<C 16	ca. 2 %
C 16	ca. 30 %
C 16'	-
C 17	ca. 2 %
C18	ca. 47 %
C18'	ca. 17 %
C18"	ca. 1 %
>C 18	ca. 2 %

40

45

50 [0031] Quaterniert wurde mit Dimethylsulfat (Formel I : R = CH₃, A⁻ = CH₃SO₄⁻)Komponente A: [TEA : FS I = 1 : 2]⁺A⁻Komponente B: [TEA : FS I = 1 : 1,77]⁺A⁻

55

Komponente C: [TEA : FS II = 1 : 2]⁺A⁻Komponente D: [TEA : FS II = 1 : 1,6]⁺A⁻

Komponente E: [TEA : FS III = 1 : 2]⁺A⁻

Komponente F: [TEA : FS III = 1 : 1,85]⁺A⁻

- 5 [0032] Die Herstellung der Weichspülmittel erfolgt durch Emulgieren oder Dispergieren der jeweiligen Einzelkomponenten in Wasser. Hierbei können die auf diesem Gebiet üblichen Verfahrensweisen angewendet werden.
- [0033] Üblicherweise geht man so vor, dass das auf Wassertemperaturen zwischen 28 °C und 45 °C vorgewärmte Wasser vorgelegt wird, unter gutem Rühren erst die Farbstofflösung, dann die gegebenenfalls erforderliche Antischäumemulsion und schliesslich die Schmelze der einzelnen Weichmacher nacheinander eindispersiert wird. Danach
- 10 wird Parfümöl zudosiert und man lässt unter Rühren auf Raumtemperatur abkühlen. Die erfindungsgemässen Weichspülmittel können dabei die angegebenen Komponenten innerhalb der auf diesem Gebiet gewünschten Grenzen enthalten, wie beispielsweise 3 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 5 Gew.-% der Verbindungen der allgemeinen Formel (I); 0,2-2 Gew.-% eines Lösungsmittels wie insbesondere Isopropanol, Ethanol, Propylenglykol, Dipropylenglykol; 0,1-1,0 Gew.-% Parfümöl und den Rest zu 100 Gew.-% (ad 100) Wasser.
- 15 [0034] Man kann grundsätzlich davon ausgehen, dass die Viskosität um so höher wird, je niedriger die Wassertemperatur eingesetzt wird.
- [0035] Wie die zum bekannten Stand der Technik gehörenden Weichspülmittel werden die erfindungsgemässen Weichspüler im Anschluss an den eigentlichen Waschvorgang im letzten Spülgang zugegeben. Die Anwendungskonzentration liegt nach dem Verdünnen mit Wasser je nach Anwendungsgebiet im Bereich von 0,1-1,0 g mindestens einer 20 der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) pro Nachspülgang.

Beispiele

- 25 [0036] Nach diesem Verfahren (Batch-Verfahren) werden aus den genannten Komponenten Dispersionen hergestellt:

Beispiel 1:

[0037]

- 30 5,5 g Komponente A
 0,20 g Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL 150 der Fa. Sandoz)
 0,20 g Parfümöl Fragrance® (D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)
 ad 100 Wasser, 9°dH, 40 °C

35 Viskosität bei 20 °C: ~50mPa*s

Beispiel 2:

[0038]

- 40 5,5 g Komponente B
 0,20 g Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL 150 der Fa. Sandoz)
 0,20 g Parfümöl Fragrance® (D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)
 45 ad 100 Wasser, 9°dH, 30 °C

Viskosität bei 20 °C: ~50 mPa*s

Beispiel 3:

[0039]

- 50 5,5 g Komponente C
 0,20 g Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL 150 der Fa. Sandoz)
 55 0,20 g Parfümöl Fragrance® (D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)
 ad 100 Wasser, 9°dH, 45 °C

Viskosität bei 20 °C: ~80 mPa*s

Beispiel 4:

[0040]

5 5,5 g Komponente D
0,20 g Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL 150 der Fa. Sandoz)
0,20 g Parfümöl Fragrance® (D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)
ad 100 Wasser, 9°dH, 30 °C

10 Viskosität bei 20 °C: ~150 mPa*s

Beispiel 5:

[0041]

15 5,5 g Komponente E
0,20 g Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL 150 der Fa. Sandoz)
0,20 g Parfümöl Fragrance® (D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)
ad 100 Wasser, 9°dH, 45°C

20 Viskosität bei 20 °C: ~750 mPa*s

Beispiel 6:

[0042]

25 5,5 g Komponente E
0,20 g Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL 150 der Fa. Sandoz)
0,20 g Parfümöl Fragrance® (D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)
30 ad 100 Wasser, 9°dH, 35 °C

Viskosität bei 20 °C: ~1000 mPa*s

Beispiel 7:

[0043]

35 5,5 g Komponente F
0,20 g Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL 150 der Fa. Sandoz)
40 0,20 g Parfümöl Fragrance® (D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)
ad 100 Wasser, 9°dH, 35°C

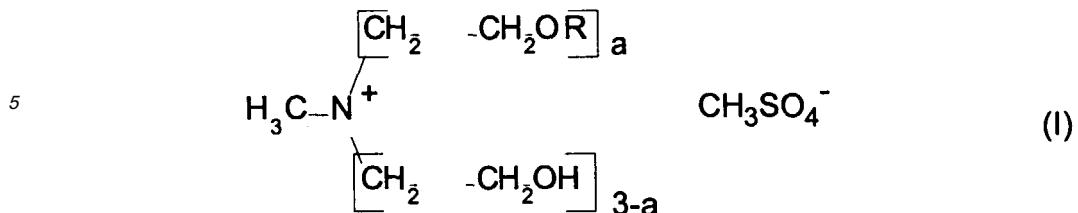
Viskosität bei 20 °C: ~480 mPa*s

45 Patentansprüche

1. Niedrigkonzentierte, hochviskose wässrige Weichspülmittel, enthaltend 3 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 5 Gew.-% mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

50

55



10

worin R der Rest einer Fettsäure mit 14 bis 18 Kohlenstoffatomen und Jodzahlen im Bereich von 15-25 ist und a = 1, 2, 3 sein kann mit der Massgabe, dass das Verhältnis von OH-Gruppen zu dem Rest R = 1:1,6 bis 1:2 beträgt.

- 15 2. Niedrigkonzentrierte, hochviskose wässrige Weichspülmittel gemäss Anspruch 1, worin R der Rest einer Talgfettsäure oder Palmfettsäure mit Jodzahlen von 15 bis 20 ist.
- 20 3. Verfahren zur Herstellung von niedrigkonzentrierten hochviskosen Weichspülformulierungen, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in auf Temperaturen zwischen 28 °C und 45 °C vorgewärmtes Wasser, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Lösungsmitteln, Farbstoffen und Parfümölern, eingetragen und dispergiert werden.

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
X	WO 97 08285 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 6. März 1997 (1997-03-06) * Seite 8, Zeile 16 – Zeile 31; Ansprüche 1,3,14; Beispiele 1,3 *	1,2	C11D3/00 C11D1/62
A	WO 94 20597 A (PROCTER & GAMBLE) 15. September 1994 (1994-09-15) * Seite 7, Zeile 3 – Zeile 28 * * Seite 9, Zeile 5 – Zeile 12 * * Seite 9, Zeile 33 * * Ansprüche 2,4; Beispiel XII *	1,2	
A	US 5 637 743 A (DUPRAT STEPHANE C ET AL) 10. Juni 1997 (1997-06-10) * Spalte 2, Zeile 25 – Zeile 29; Beispiele 1-3,6 * * Spalte 1, Zeile 60 – Zeile 64 *	1,2	
A	WO 97 42279 A (AKZO NOBEL NV) 13. November 1997 (1997-11-13) * Seite 12, Zeile 10 – Zeile 15; Anspruch 1; Beispiele *	1,2	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.)
A	EP 0 704 522 A (PROCTER & GAMBLE) 3. April 1996 (1996-04-03) * Ansprüche 1,4; Beispiel 12 *	1,2	C11D
A	EP 0 707 059 A (KAO CORP) 17. April 1996 (1996-04-17) * Ansprüche 1,5-10; Beispiele 28-33; Tabellen 5,11 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenart	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	15. März 2000	Loiselet-Taisne, S	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie			
A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 3291

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

15-03-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9708285	A	06-03-1997		US 5726144 A AU 697454 B AU 6778996 A CA 2230298 A CN 1198184 A CZ 9800607 A EP 0850291 A HU 9802540 A JP 11511497 T NO 980847 A NZ 315956 A PL 325230 A		10-03-1998 08-10-1998 19-03-1997 06-03-1997 04-11-1998 12-08-1998 01-07-1998 01-02-1999 05-10-1999 15-04-1998 23-12-1998 06-07-1998
WO 9420597	A	15-09-1994		AU 6271294 A BR 9405945 A CA 2157178 A CN 1121352 A EP 0687291 A FI 954084 A JP 8507766 T NO 953415 A US 5562849 A US 5574179 A US 5545340 A		26-09-1994 30-01-1996 15-09-1994 24-04-1996 20-12-1995 31-08-1995 20-08-1996 01-11-1995 08-10-1996 12-11-1996 13-08-1996
US 5637743	A	10-06-1997		FR 2685649 A FR 2688419 A FR 2693665 A US 5750492 A AT 144245 T DE 69214618 D DE 69214618 T EP 0550361 A ES 2094893 T AT 159711 T DE 69314865 D DE 69314865 T EP 0580527 A ES 2109457 T		02-07-1993 17-09-1993 21-01-1994 12-05-1998 15-11-1996 21-11-1996 20-02-1997 07-07-1993 01-02-1997 15-11-1997 04-12-1997 05-03-1998 26-01-1994 16-01-1998
WO 9742279	A	13-11-1997		US 5916863 A BR 9708898 A CN 1221447 A EP 0900260 A US 6004913 A		29-06-1999 03-08-1999 30-06-1999 10-03-1999 21-12-1999

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 3291

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

15-03-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0704522	A	03-04-1996		US 5503756 A		02-04-1996
				CA 2158091 A		21-03-1996
				FI 954420 A		21-03-1996
				NO 953692 A		21-03-1996
				US 5578234 A		26-11-1996
EP 0707059	A	17-04-1996		JP 8113872 A		07-05-1996
				JP 8120568 A		14-05-1996